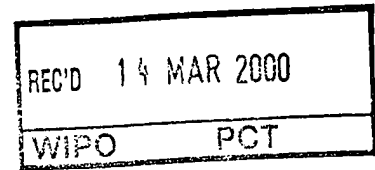


EP 00 / 469



## Bescheinigung

Die Hoechst Schering AgrEvo GmbH in Berlin/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren"

am 27. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 D und A 01 N der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 8. Dezember 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

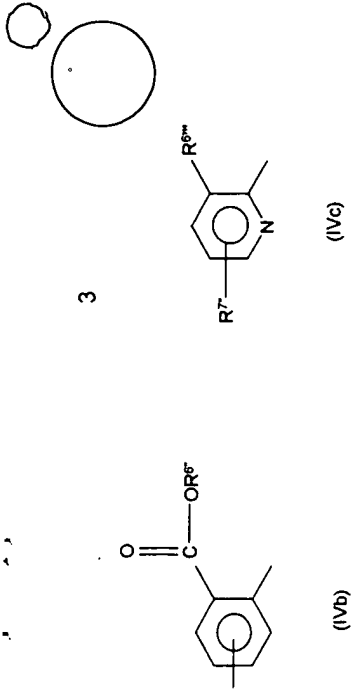
Der Präsident

Im Auftrag

Anzeichen: 199 03 064.2



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
ART. 17 (c) OR (b)



rin

H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist,

ein substituiert oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie  
 stituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  
 C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes  
 - unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

ein substituiert oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie  
 stituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  
 C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes  
 - unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiert oder unsubstituierter

20-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-  
 -l, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy), (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy), (C<sub>3</sub>-  
 Alkinyloxy), wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste  
 pruzgt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy  
 stituiert sein können, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiert oder unsubstituierter

20-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-  
 -l, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J  
 r (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder



4

mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert  
 sein kann, ist

R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden H oder ein substituiert oder unsubstituierter

5 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) sind, wobei  
 R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino

oder ein substituiert oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder

10 Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen, , (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-  
 Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino),

R<sup>6</sup> ein substituiert oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie  
 substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  
 15 (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, substituiertes  
 oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-  
 Cycloalkylalkyl, ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino

20 oder ein substituiert oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-

C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino), ist,

R<sup>6</sup> Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituiert oder unsubstituierter C

25 C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste

der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-

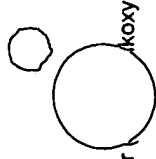
Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J)

oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes

Alkoxy-carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl,

30 substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mono- oder

dialkylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-N-acylamino oder N-Acylamino, ist,



abgeleitet aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder I oder Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J substituiert sein können, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J substituiert sein kann oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, I) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann, ist

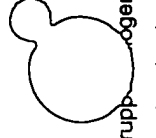
und  $R^5$  gleich oder verschieden H oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1-C_6$ -Alkyl (z.B. Me, Et,  $^n$ Pr,  $^i$ Pr,  $^o$ Pr) ist, wobei  $R^6$  einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N- $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino, ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffrest wie  $(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Haloalkyl, Halogen,  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino,  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino),  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino),

ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkenyloxy, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_7)$ -Alkyl, substituiertes oder substituiertes  $(C_4-C_6)$ -Cycloalkylalkyl, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N- $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N- $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino oder  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-N-Acylamino), ist,

Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ -kohlenstoffhaltiger Rest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus



der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, I) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoxy, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Mono- oder dialkylamino, N- $(C_1-C_6)$ -Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino, ist,

$R^7$  H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy oder  $(C_1-C_6)$ -Haloalkoxy ist,

$M^*$  ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres, vorzugsweise ein quartäres Ammoniumion ist,

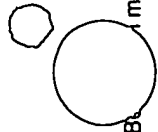
X substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Dialkylamino ist,

Y substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Dialkylamino ist, und

Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH, oder N ist.

Die Sulfonylharnstoffsalze der Formel (Ia) und (Ib) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

In der Formeln (Ia) und (Ib) sowie den anderen in dieser Beschreibung verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im



Alkenyl, Alkinyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. B... mit C-Atomen  
d solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt.

no- und disubstituiertes Amino bedeutet z. B. Alkylamino, Dialkylamino,  
lamino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino.

Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, z. B. den Rest einer  
bonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure,  
ebenenfalls N-substituierter Iminocarbonsäuren, oder der Rest von  
hlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäure,  
lfonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet  
spielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl,  
bei der Phenylring substituiert sein kann, z. B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder  
yloxycarbonyl, Phenylloxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl,  
Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

n den Formeln (Ia) und (Ib) sind auch alle Stereoisomeren der Formel (Ia) und (Ib)  
faßt, sowie deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib)  
thalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen,  
in der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib) nicht gesondert angegeben sind. Die  
rch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie  
antiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von den Formeln (Ia) und  
umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der  
ereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in  
mbination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen  
gestellt werden.

in besonderem Interesse sind Formulierungen, enthaltend Sulfonylharnstoff Salze  
ir Formel (Ia) oder (Ib), worin

H oder Me,



R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

R<sup>3</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

5 R<sup>4</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, insbesondere Me, Et,  
OMe, OEt oder CF<sub>3</sub>,

R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, OMe, OEt, Me, CF<sub>3</sub>, wobei die von  
Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>5</sup> bevorzugt in der 5-Position am Phenylring  
10 stehen,

R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind, vorzugsweise R<sup>6</sup> = Me,  
R<sup>6'</sup> = Me, R<sup>6</sup> = Me, R<sup>6'</sup> = Et und R<sup>6</sup> = Et, R<sup>6'</sup> = Et.

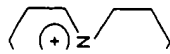
15 R<sup>7</sup> H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, J, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-R<sup>9</sup>, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>,  
CH<sup>2</sup>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei die von Wasserstoff  
verschiedenen Reste R<sup>7</sup> bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen, und die  
Reste R<sup>8</sup> bis R<sup>13</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CHO, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,  
COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl  
20 oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

R<sup>6'</sup> Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu, <sup>s</sup>Bu, <sup>t</sup>Bu, insbesondere Me oder Et

R<sup>7</sup> H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, J, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>,  
25 C<sub>3</sub>-Alkyl]-R<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei  
von Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>7</sup> bevorzugt in der 5-Position am Phenylring  
stehen, und die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> bis R<sup>13</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CHO,  
COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl,  
CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

30

R<sup>6'</sup> Me, Et, Pr, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>n</sup>Pr, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, F, Cl, COOMe,  
COOEt, COO<sup>n</sup>Pr, COO<sup>i</sup>Pr, CONMe<sub>2</sub>, CONEt<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Me, SO<sub>2</sub>Et, SO<sub>2</sub><sup>i</sup>Pr,



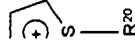
(III)



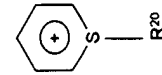
(IX)

if

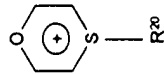
$R^{19}$  bilden zusammen mit dem ladungstragenden Schwefelatom einen arozyklischen Ring, wie z.B. in den Formeln X-XII dargestellt,



(X)



(XI)



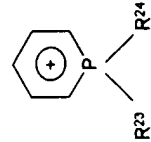
(XII)

if

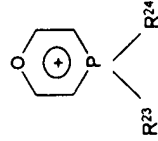
$R^{22}$  bilden zusammen mit dem ladungstragenden Phosphoratom einen arozyklischen Ring, wie z.B. in den Formeln Xa-XIIa dargestellt,



(Xa)



(XIa)



(XIIa)



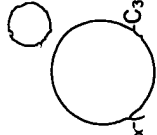
Bevorzugte Ammonium-Kationen  $M^{\oplus}$  sind dadurch gekennzeichnet, daß

- 5  $R^{14}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{30})$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkynyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl,
- 10 substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl,

- $R^{15}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{30})$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkynyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,
- 15 substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,

- $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{30})$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkynyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,
- 20 substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,

- $R^{17}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{30})$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{30})$ -(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_{10})$ -(Oligo)-Alkynyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,
- 25 substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,
- 30 substituiertes oder unsubstituiertes  $(Hetero)$ -Aryl oder H,



$-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-alkoxy$ , und wobei der Alkenyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Doppelbindungen trägt,  
 (C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_xH$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $-(CH_2-CH_2)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkoxy$ , und wobei der Alkyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Dreifachbindungen trägt,

wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 40 ist,

bedeuten.

sonders bevorzugt sind Kationen, bei denen

14 bis R<sup>25</sup> gleich oder voneinander verschieden (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_xH$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-alkoxy$ ,  
 phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_xH$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-alkoxy$ ,  
 inen der Reste  $O-(CH_2-CH_2)_x-OH$ ,  $O-(CH_2-CH_2)_x-O-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$ , oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkoxy$ ,  
 substituiert sein kann,

(C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_xH$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkoxy$ , und wobei



der Alkenyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt, ist bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Doppelbindungen trägt,  
 (C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Haloalkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod,  $O-(CH_2-CH_2-O)_xH$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(C_1-C_3)-Alkyl$ ,  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkyl$  oder  $O-(CH_2-CH_2-O)_x-(CO)-(C_1-C_3)-alkoxy$ , und wobei der Alkyl-Rest einfach oder mehrfach ungesättigt ist, bevorzugt jedoch zwischen einer und drei Dreifachbindungen trägt,

10 wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 40 ist,

Die oben genannten Sulfonylharnstoffsalze, vorzugsweise der Formel (Ia) und (Ib), in Kombination mit Hilfsstoffen und Zusatzstoffen, eignen sich für die Herstellung von Formulierungen insbesondere für die Herstellung von EC-Formulierungen.

15

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

25 Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

30

Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

ochgeschwindigkeitemischern und Extrusion ohne festes Material hergestellt.

ur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. erfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. rowning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's hemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

ür weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. lingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., lackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

aneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils blichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, rostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, erdungstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Als Kombinationspartner für die Sulfonharnstoffsalze in den erfindungsgemäßen ormulierungen sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. aus eed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The ritish Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort iterierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den ulfonylharnstoffsalzen kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu ennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" ach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem hemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet): cetochlor; acifluorfen; acetonifen; AKH 7088, d.h. [[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-henoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -ssigsäuremethylester; alachlor; alloxidim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, l.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azafenidin; azimsulfuron (DPX-8947); aziprotyn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-in; BAS 620 H; BAS 65400H; BAY FOE 5043; benazolin; benfluralin; benfuresate;

bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bispyribac-Na; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butroxydim; butylate; cafenstrole (CH-900); caloxydim; carbetamide; carfentrazone-ethyl; CDA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlorbromuron; chlorbupam; chlorfenac; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; dethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cloransulam-methyl; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diclosulam, d.h. N-(2,6-Dichlorphenyl)-5-ethoxy-7-fluor-[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid; diethylal; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; diflufenzopyr (BAS 654 00H); dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone; clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron; dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; di thiopyr; diuron; DNOC; eglinafine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfuralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluoropropyl)-4,5-dihydro-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.u. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan; fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxymid; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluzifop und fluzifop-P und deren Ester, z.B. fluzifop-butyl und fluzifop-P-butyl; fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyln; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); flupyrasulfuron-methyl-sodium; fluridone; fluorchloridone; fluroxypr;

taubförmige Formulierungen, Boden- bzw. Streugranulat, ersprühbare Suspensionen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die erfindungsgemäßen EC-Formulierungen sind dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an dem Sulfonharnstoffsalz, insbesondere der Formel (Ia) oder (Ib) oder im Gemisch aus Sulfonharnstoffsalzen im allgemeinen 0,1 – 70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 50,0 Gew.-% beträgt. Als geeignete Solventien eignen sich polare Solventien wie z.B. gamma-Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril; ihr Anteil beträgt 5,0 – 95,0 Gew.-%. Um eine stabile Emulsion nach Zugabe in Wasser zu erhalten, sollte das fertige EC-Produkt einen Gewichtsanteil von 2,0 – 40,0 Gew.-% eines Gemisches aus einem anionischen und einem nicht-ionischen Surfactant enthalten. Neben können optional weitere Bestandteile zu den EC-Formulierungen zugesetzt werden: Durch Zugabe eines hydrophoben Solvens im Bereich von 1,0 – 90,0 Gew.-% kann die Emulsionsbildung im wäßrigen Spritzmischungen vorteilhaft beeinflusst werden. Als Lösungsmittelkomponenten eignet sich z.B. Rapsöl-methylester, aromatische Solventien wie z.B. Solvesso, Ester von langkettigen Säuren und Alkoholen, oder auch Gemisch hydrophober Solventien.

Optional können die so beschriebenen EC-Formulierungen einen Anteil von 3,0 – 10,0 Gew.-% an einem Netzmittel, das bioaktivierende Eigenschaften haben kann, der einem Gemisch aus Netzmitteln haben. Die grochemische Kombinationspräparate können erhalten werden, indem grochemische Wirkstoffe, die sich gegenüber Sulfonharnstoffsalzen chemisch verhalten und in den für den erfindungsgemäßen Formulierungstyp typischen Solvenssystem gut löslich sind, im Bereich zwischen 20,0 – 50,0 Gew.-% zugesetzt werden. Dies ist für eine große Zahl von handelsüblichen Agrochemikalien der Fall. Optional können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch Stabilisatoren enthalten, die z.B. den pH-Wert der Tankmischung zwischen 6 und 8 stabilisieren sollen.

Erfindungs-gemäße EC-Formulierungen weisen vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf:

- 1) der Gehalt an Sulfonharnstoffsalzen beträgt im allgemeinen 0,1 – 70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 50,0 Gew.-%, dabei können ein oder mehrere Wirkstoffe in der Formulierung enthalten sein
  - 2) optional können weitere Agrochemikalien (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Dünger) von 0 bis 50,0 Gew.-% enthalten sein,
  - 3) 5,0 – 95,0 Gew.-% eines polaren Solvens, wie z.B. Gamma-Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Propylencarbonat, oder auch Mischungen davon enthalten sind
  - 4) optional zwischen 1,0 – 90,0 Gew.-% eines hydrophoben Solvens, z.B. Rapsmethylester, Aromatische Solventien, Ester von langkettigen Säuren und Alkoholen
  - 5) 2,0 – 40,0 Gew.-% einer Mischung anionischer und nichtionischer Verbindungen enthalten sind oder
  - 6) 2,0 – 40,0 Gew.-% einer Mischung kationischer und nichtionischer Verbindungen enthalten sind
  - 7) optional 3,0 – 90,0 Gew.-% eines Netzmittels, das bioaktivierende Eigenschaften haben kann, bzw. einer Mischung aus verschiedenen Netzmitteln, die bioaktivierende Eigenschaften haben können, enthalten ist.
  - 8) optional weitere, stabilisierende Agentien – z.B. pH-Wert stabilisierende Reagentien (pH-Wert zwischen 6 und 8), Substanzen mit entsäuernden Eigenschaften, Substanzen, die als Säurefänger, Wasserfänger oder Kristallisationshemmer dienen können.
- Zur Herstellung einer EC-Formulierung können beispielsweise zwischen 0,1 bis 15,0 Gew.-% Sulfonharnstoffsalz in 15,0 bis 25,0 Gew.-% Propylencarbonat und 30,0 bis 50,0 Gew.-% eines Aromaten oder Aromatengemisches (Siedebereich 219-282°C) unter Rühren bei 20°C – 30°C gelöst werden.
- Nachdem das Sulfonharnstoffsalz vollständig gelöst ist, gibt man 5,0 bis 15,0 Gew.-% Calcium- oder Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure oder eines Salzgemisches, 5,0 bis 15,0 Gew.-% eines (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) – Fettsäurepolyglycolesters 40





R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
H	Me	Me	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	N <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	Cetyltrimethylammonium-	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	Distearyltrimethylammonium-ion	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	Stearyltrimethylammonium-ion	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	Lauryldimethylbenzyl-	OMe	OMe	CH
			ammonium			
H	Me	Me	Lauryltrimethylammonium-	OMe	OMe	CH
			ion			
H	Me	Me	Tris-(Oligooxyethyl)-ammonium	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	S <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	S <sup>⊕</sup> Ph <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	P <sup>⊕</sup> Ph <sub>4</sub>	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	PPh <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> PH	OMe	OMe	CH
H	Me	Me	PPh <sub>3</sub> Me	OMe	OMe	CH

Erbindungen der nachfolgenden Formel (B) sind in Tabelle 2 aufgeführt:

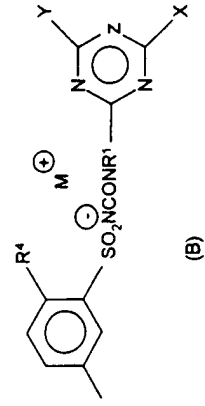


Tabelle 2

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1.	H	OEt	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
2.	H	OEt	H	Al <sup>⊕</sup> Et <sub>4</sub>	OMe	OMe	CH
3.	H	OEt	H	N <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
4.	H	OEt	H	Cetyltrimethylammonium-	OMe	OMe	CH
5.	H	OEt	H	Stearyltrimethylammonium-	OMe	OMe	CH
6.	H	OEt	H	N <sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
7.	H	OEt	H	Distearyltrimethylammonium-ion	OMe	OMe	CH
8.	H	OEt	H	N <sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -N <sup>⊕</sup> -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -H	OMe	OMe	CH
9.	H	OEt	H	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
10.	H	OEt	H	N <sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -N <sup>⊕</sup> -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe	OMe	OMe	CH
11.	H	OEt	H	N <sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -N <sup>⊕</sup> -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH

p.	R <sup>1</sup>	NR <sup>6</sup> R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Stearyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
2	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
3	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Distearyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
4	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-H} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	OMe	H
5	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	$\begin{matrix} \text{(nC}_{18}\text{H}_{38}\text{-CO-O-} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}^{\oplus}\text{Me}_2 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
6	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-OMe} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
7	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-O-COCH}_3 \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-O-COCH}_3 \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_p\text{-O-COCH}_3 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
8	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
9	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	OMe	CH
10	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
11	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
12	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	SPH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
13	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
14	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
15	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
16	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
17	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	N <sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	NR <sup>6</sup> R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
39	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Cetyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
40	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Stearyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
41	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
42	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Distearyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
43	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-H} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
44	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{(nC}_{18}\text{H}_{38}\text{-CO-O-} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}^{\oplus}\text{Me}_2 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
45	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-OMe} \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
46	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-O-COCH}_3 \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-O-COCH}_3 \\ \text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_p\text{-O-COCH}_3 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
47	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
48	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	OMe	CH
49	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
50	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
51	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	SPH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
52	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
53	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
54	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
41	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -H	OMe	OMe	CH
42	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	(nC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
43	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -OMe	OMe	OMe	CH
44	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>o</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
45	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
46	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	OMe	CH
47	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
48	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
49	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
50	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
51	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
52	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
53	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
54	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	N <sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
55	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-CHO	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
41	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
42	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
43	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
44	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -H	OMe	OMe	CH
45	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	(nC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
46	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -OMe	OMe	OMe	CH
47	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>o</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
48	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
49	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
50	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
51	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
52	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
53	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COOMe	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	Z
	H		MeSO <sub>2</sub> Me			Me	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Lauryldimethylbenzyl-ammoniumion	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Lauryltrimethyl-ammoniumion	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	CH <sub>2</sub> H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	Me	OMe	CH
	H	Me	MeSO <sub>2</sub> Me			OMe	
	H	Me	I	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	Me	Me	N
	H	Me	I	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	Me	Me	N
	H	Me	I	N <sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	Me	Me	N
	H	Me	I	Cetyltrimethyl-ammoniumion	Me	Me	N
	H	Me	I	Stearyltrimethyl-ammoniumion	Me	Me	N
	H	Me	I	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	Me	Me	N
	H	Me	I	Distearyltrimethyl-ammoniumion	Me	Me	N
	H	Me	I	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	Me	Me	N
	H	Me	I	(n <sup>t</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	Me	Me	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
99	H	Me	I	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -OMe	OMe	OMe	N
100	H	Me	I	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	N
101	H	Me	I	Laurylpyridiniumion	OMe	OMe	N
102	H	Me	I	Lauryldimethylbenzyl-ammoniumion	OMe	OMe	N
103	H	Me	I	Lauryltrimethyl-ammoniumion	OMe	OMe	N
104	H	Me	I	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	
105	H	Me	I	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
106	H	Me	I	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
107	H	Me	I	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	N
108	Me	Me	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
109	Me	Me	H	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
110	Me	Me	H	N <sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
111	Me	Me	H	Cetyltrimethyl-ammoniumion	OMe	Me	N
112	Me	Me	H	Stearyltrimethyl-ammoniumion	OMe	Me	N
113	Me	Me	H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	Me	N
114	Me	Me	H	Distearyltrimethyl-ammoniumion	OMe	Me	N
115	Me	Me	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H	OMe	Me	N

	R <sup>1</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	Y	Z
1	H	Me	F	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	N
2	H	Me	F	Distearyldimethyl-ammonium	OMe	N
3	H	Me	F	Distearyldimethyl-ammonium	OMe	N
4	H	Me	F	Distearyldimethyl-ammonium	OMe	N
5	H	Me	F	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_n \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_l \diagdown \end{matrix}—H$	OMe	N
6	H	Me	F	(nC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	N
7	H	Me	F	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_n \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_l \diagdown \end{matrix}—OMe$	OMe	N
8	H	Me	F	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sub>38</sub> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_n \diagdown \\ (CH_2CH_2O)_l \diagdown \end{matrix}—O-COCH3$	OMe	N
9	H	Me	F	Laurylpyridinium	OMe	N
10	H	Me	F	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	N
11	H	Me	F	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	N
12	H	Me	F	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
13	H	Me	F	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
14	H	Me	F	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
15	H	Me	F	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	N
16	H	Me	Cl	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
17	H	Me	Cl	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
18	H	Me	Cl	N <sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
166	H	Me	Cl	Cetyltrimethylammonium	OMe	Me	N
167	H	Me	Cl	Stearyltrimethylammonium	OMe	Me	N
168	H	Me	Cl	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	Me	N
169	H	Me	Cl	Distearyltrimethylammonium	OMe	Me	N
170	H	Me	Cl	Distearyltrimethylammonium	OMe	Me	N
171	H	Me	Cl	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m H \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_n H \end{matrix}$ — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_n H \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_m H \end{matrix}$	OMe	Me	N
172	H	Me	Cl	(nC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	Me	N
173	H	Me	Cl	<sup>n</sup> C <sub>14</sub> N <sup>3a</sup> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m -OMe \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_n -OMe \end{matrix}$ — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_n -OMe \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_m -OMe \end{matrix}$	OMe	Me	N
174	H	Me	Cl	<sup>n</sup> C <sub>14</sub> N <sup>3a</sup> — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_m -OCOCCH_3 \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_n -OCOCCH_3 \end{matrix}$ — $\begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_n -OCOCCH_3 \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_m -OCOCCH_3 \end{matrix}$	OMe	Me	N
175	H	Me	Cl	Laurylpyridinium	OMe	Me	N
176	H	Me	Cl	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	Me	N
177	H	Me	Cl	Lauryltrimethylammonium	OMe	Me	N
178	H	Me	Cl	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
179	H	Me	Cl	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
180	H	Me	Cl	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N

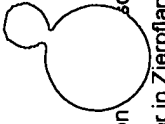
Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
46	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
47	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
48	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$(\text{nC}_{18}\text{H}_{35}\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{Me}_2$	OMe	OMe	CH
49	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-OMe} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
50	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-O-COOCH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-O-COOCH}_3 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
51	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-O-COOCH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-O-COOCH}_3 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
52	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
53	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
54	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
55	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{SMe}_3^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
56	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{SPH}_3^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
57	H	NHSO <sub>2</sub> Me	H	$\text{PPH}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
58	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{PPh}_3\text{Me}^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
59	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{NMe}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
60	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{NEt}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
61	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{N}^n\text{Bu}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
62	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
63	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
46	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
47	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
48	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
49	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$(\text{nC}_{18}\text{H}_{35}\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{Me}_2$	OMe	OMe	CH
50	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-OMe} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
51	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-O-COOCH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-O-COOCH}_3 \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
52	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
53	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
54	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
55	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{SMe}_3^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
56	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{SPH}_3^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
57	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{PPh}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
58	H	NEICOCH <sub>3</sub>	H	$\text{PPh}_3\text{Me}^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
59	H	NEICO	H	$\text{NMe}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
60	H	NEICO	H	$\text{NEt}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
61	H	NEICO	H	$\text{N}^n\text{Bu}_4^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
62	H	NEICO	H	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
63	H	NEICO	H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>5'</sup>	R <sup>7'</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
116	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NEI <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
117	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NPr <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
118	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NPr <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
119	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> Pr <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
120	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
121	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
122	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
123	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
124	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
125	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NC <sub>14</sub> H <sub>30</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
126	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NC <sub>16</sub> H <sub>34</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
127	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NMe <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
128	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NEI <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
129	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NnPr <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
130	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NcPr <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
131	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NPr <sub>1</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
132	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
133	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N <sup>5'</sup> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>5'</sup>	R <sup>7'</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
116	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
117	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
118	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
119	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
120	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> H <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
121	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
122	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> N(C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> H <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
123	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NBu <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
124	H	NEICHO	H	H <sub>3</sub> NPh <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
125	H	NEICHO	H	HNMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
126	H	NEICHO	H	HNEI <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
127	H	NEICHO	H	HN <sup>5'</sup> Pr <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
128	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NMe(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ) <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
129	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NMe(C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> ) <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
130	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NMe(C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ) <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
131	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NMe(C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> ) <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
132	H	NEICHO	H	H <sub>2</sub> NMe(C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ) <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
133	H	NEICHO	H	HNMe(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH





diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von Unkraut in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen oder in Zierpflanzen.

Überhaupt weisen die erfindungsgemäßen Substanzen und Formulierungen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie regulieren in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie durch Auflösen von Desikation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Weiterhin eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von Wachstum vegetativen Wachstums, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Förderung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Pflanzen eine große Rolle, da das Lager hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Grund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften sind die Wirkstoffe und Formulierungen auch zur Bekämpfung von Unkrautpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt worden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenz gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenz gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Eine besondere Eigenschaft betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind gentechnische Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Vorzug ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutzpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Mais und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.



Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Formulierungen und Verbindungen als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

5

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe

10 gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

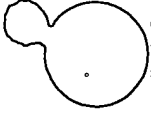
15 - transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,

20 - transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259);

- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

25

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z. B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker



ie erfindungsgemäßen EC-Formulierungen haben den Vorteil, daß sie im  
lgemeinen sehr benutzerfreundlich und kostengünstig herstellbar sind. Zudem  
etet dieser Formulierungstyp prinzipiell die Möglichkeit, auf eine einfache und  
stengünstige Art Kombinationspräparate herzustellen. Voraussetzung ist, daß sich  
r Kombinationspartner in dem gewählten organischen Solvenssystem in der  
wünschten Konzentration löst und sich chemisch inert verhält.

ie erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die EC-Formulierungen  
zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität aus. Zudem können die  
findungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die EC-Formulierungen, neben  
r chemischen Stabilität auch eine "höhere Beladung" (höhere Konzentration) der  
ormulierung an Wirkstoffsalzen aufweisen.

eispiele

eispiel 1

ie als Beispiel 1 in der Tabelle 1 genannte Verbindung wird erhalten durch  
Imsetzung von Amidosulfuron® mit einem Äquivalent  
etramethylammoniumhydroxid (Reinsubstanz oder wäßrige oder alkoholische  
ösung) z.B. in Methylenchlorid oder in einer Mischung aus Methylenchlorid und  
Methanol. Hierzu wird Amidosulfuron® (10 g) in den Solvens (200 ml  
Methylenchlorid, 50 ml Methanol) fein suspendiert und unter Rühren mit einem  
äquivalent einer wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid bei  
Raumtemperatur versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird scharf eingeeengt und  
der Rückstand durch Standardmethoden von Lösungsmittelmengen befreit.



Beispiel 2

Es werden 5,0 Gew.-% Sulfonylharnstoffsalz, und zwar das Sulfonylharnstoffsalz,  
das in Tabelle 4 Beispiel 3 beschrieben ist, in 20,0 Gew.-% Propylencarbonat und  
40,0 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219-282°C) unter Rühren bei  
20-30°C gelöst. Nachdem das Sulfonylharnstoffsalz vollständig gelöst ist, gibt man  
10,0 Gew.-% Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 10,0 Gew.-% eines (C12-  
C18)-Fettsäurepolycycloesters 40 EO (®Emulsogen EL 400, Clariant GmbH) sowie  
15,0 Gew.-% eines Fetalkoholpolyglycolethers unter Rühren zu der Lösung. Es wird  
ein emulgierbares Konzentrat (EC) erhalten, das klar, durchsichtig und dünnflüßig  
ist.

Beispiel 3

15

Es werden 6,0 Gew.-% Sulfonylharnstoffsalz, und zwar das Sulfonylharnstoffsalz,  
das in Tabelle 5, Beispiel 3 beschrieben ist, in 20,0 Gew.-% Propylencarbonat und  
40,0 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219-282°C) unter Rühren bei  
20-30°C gelöst. Nachdem das Sulfonylharnstoffsalz vollständig gelöst ist, gibt man  
20 7,0 Gew.-% Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 10,0 Gew.-% eines (C12-  
C18)-Fettsäurepolycycloesters 40 EO (®Emulsogen EL 400, Clariant GmbH) sowie  
17,0 Gew.-% eines Fetalkoholpolyglycolethers unter Rühren zu der Lösung. Es wird  
ein emulgierbares Konzentrat (EC) erhalten, das klar, durchsichtig und dünnflüssig  
ist.

20-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy), (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy), (C<sub>3</sub>-Alkinyloxy), wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste ersetzt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter 20-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist

und R<sup>6</sup> gleich oder verschiedenen H oder ein substituierter oder unsubstituierter 20-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) sind, wobei und R<sup>6</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

4, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-I-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino),

ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-loalkylalkyl, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino), ist,

R<sup>6</sup> Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoxy, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl, Alkoxy-Carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mono- oder substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mono- oder dialkylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino, ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkoxy ist,

15 M<sup>+</sup> ein quartäres Phosphoniumion oder ein tertiäres Sulfoniumion ist,

X substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino ist,

Y substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino, ist, und

Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder C<sub>2</sub>J, CH oder N ist.

5) Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 3, enthaltend mindestens ein Sulfonylharnstoffsalz der Formel (Ib)



ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest wie substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkenyloxy-carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_7)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_4-C_6)$ -Cycloalkylalkyl, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-( $C_1-C_3$ )-Alkyl-N-Acylamino oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest wie  $(C_1-C_3)$ -Alkyl,  $(C_1-C_3)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-(N-( $C_3$ )-Alkyl)-N-Acylamino oder  $(C_1-C_3)$ -Alkyl-(N-Acylamino), ist,

Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ -kohlenstoffhaltiger Rest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus Gruppe Halogen (F, Cl, Br, I) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder  $(C_1-C_3)$ -Alkoxy substituiert sein kann, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylalkoxy-carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Dialkylamino-Carbonyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Mono- oder -diacylamino, N-( $C_1-C_6$ )-Alkyl-N-acylamino oder N-Acylamino, ist,

H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy oder  $(C_1-C_6)$ -Haloalkoxy ist,

ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres, vorzugsweise ein tertiäres Ammoniumion ist,

substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Diacylamino ist,



Y substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -Diacylamino ist, und

5

Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH, oder N ist.

6) Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend eine oder mehrere von dem in Anspruch 1 definierten Sulfonharnstoffsalz verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Fungizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Dünger.

10

7) Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend ein Netzmittel, das bioaktivierende Eigenschaften aufweist oder eine Mischung aus verschiedenen Netzmitteln, die bioaktivierende Eigenschaften aufweisen.

15

8) Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine pH-Wert-stabilisierende Substanz oder Substanzgemisch.

20

9) Formulierungen gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch mit entschäumenden Eigenschaften.

10) Formulierungen gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 9, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Säurefänger wirkt.

25

11) Formulierungen gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Wasserfänger wirkt.

3) Alkinyloxy), wobei die letztgenannten 6 Reste durch eine oder mehrere Reste vorzugsweise aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist,

5 H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Kohlenwasserstoffrest oder (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist

3 und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden H oder ein substituierter oder unsubstituierter (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) sind, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

7 H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino oder N-Acylamino oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino),

6 ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Alkyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylalkyl, ist,

7 H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino), ist,

R<sup>8</sup> Halogen wie F, Cl, Br oder J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenstoffhaltiger Rest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, J) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, substituierbares oder unsubstituierbares Alkoxy-carbonyl, substituierbares oder unsubstituierbares Dialkylamino-Carbonyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mono- oder dialkylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-N-acylamino oder N-Acylamino, ist,

10 R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkoxy ist,

M<sup>+</sup> ein quartäres Phosphoniumion oder ein tertiäres Sulfoniumion ist,

X substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino ist,

Y substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituierbares oder unsubstituierbares (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Mercapto-alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Mono- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Dialkylamino, ist, und

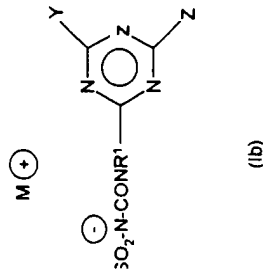
Z C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH oder N ist.

16) Verbindung der Formel (Ia) gemäß Anspruch 15, worin

R<sup>1</sup> H oder Me,

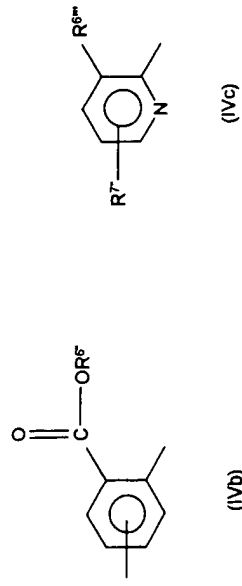
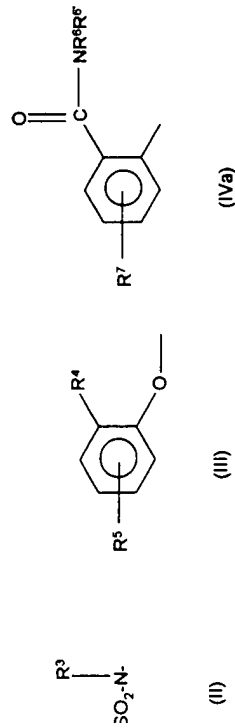
R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, insbesondere Me und Et,

Verbindung der Formel (Ib)



in

eine Gruppierung der Formel II-IVc ist,



(IVc)

H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,

R<sup>2</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>3</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyloxy, wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste bevorzugt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder I oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist,

R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, I) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist

R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> gleich oder verschieden H oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) ist, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>6'</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder



O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>s</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu, <sup>s</sup>Bu, <sup>t</sup>Bu, insbesondere Me oder Et

H, Me, Et, CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>8</sup>, NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub>NH-R<sup>11</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N[(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl]-R<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-R<sup>13</sup>, wobei die n Wasserstoff verschiedenen Reste R<sup>7</sup> bevorzugt in der 5-Position am Phenylring stehen, und die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> bis R<sup>13</sup> H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, CHO, SO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl, SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

Me, Et, Pr, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, F, Cl, COOMe, OEt, COO<sup>i</sup>Pr, COO<sup>s</sup>Pr, CONMe<sub>2</sub>, CONEt<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Me, SO<sub>2</sub>Et, SO<sub>2</sub><sup>i</sup>Pr, substituiertes oder substituiertes NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-Acyl, unsubstituiertes oder substituiertes NH-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes N-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl-Alkyl, substituiertes oder substituiertes N-(C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl-Acyl, vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CHO, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CO-R, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>2</sub>R, t-CHO, NH-CO-R, NHSO<sub>2</sub>R, wobei die Reste R (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-(Halo)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alo)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder ono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylamino,

H, F, Cl, Me, Et, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OEt, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, vorzugsweise H ist,

[N<sup>+</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>R<sup>17</sup>]<sup>+</sup> oder ein quaternisiertes Pyridiniumion [Py-R<sup>25</sup>]<sup>+</sup> ist, wobei <sup>14</sup> bis R<sup>16</sup> gleich oder verschieden H oder substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder substituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder substituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-



(Oligo)-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind und

R<sup>17</sup> und R<sup>25</sup> gleich oder voneinander verschieden substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind und wobei zwei Reste R<sup>14</sup>/R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>/R<sup>17</sup> zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,

X Me, Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, r, Cl, Br, SMe, SEt, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

Y Me, Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, SMe, SEt, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

und

Z CH und N.

19) Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel Ia oder Ib gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18 als herbizides oder Pflanzenwachstumsregulierendes Mittel.

20) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib).

## **Zusammenfassung**

Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend mindestens ein Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines Alkylarylphosphorsäureesters, wobei das Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumkation des Salzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden ist, und

übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.





82

$R^7$  H, F, Cl, Me, Et, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OEt, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, vorzugsweise H ist,

10

$$M^+ [SR^{18}R^{19}R^{20+} \text{ oder } PR^{21}R^{22}R^{23}R^{24+}]^+$$

R<sup>18</sup> bis R<sup>24</sup> gleich oder voneinander verschieden substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-(Hetero)-aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkynyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind und wobei zwei Reste R<sup>19</sup>/R<sup>19</sup>, R<sup>21</sup>/R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup>/R<sup>24</sup> zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können.

X Me, Et, Pr, iPr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F, Cl, Br, SMe, SEt, NtHMe, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

Y Me, Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F, 25 Cl, Br, SM<sub>2</sub>, SEt, NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

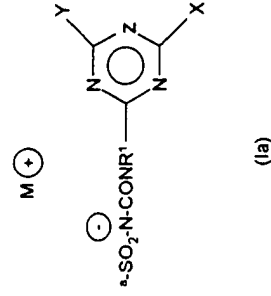
Z CH und N.

2) Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das als Kristallisationshemmer rkt.

3) Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend im allgemeinen 0,1 - 70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 50,0 Gew.-%, eines oder mehrerer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumsalze von Jfonylharnstoffen, im allgemeinen 5,0 - 95,0 Gew.-% von einem polaren und/oder hydrophoben Lösemittel, im allgemeinen 2,0 - 40,0 Gew.-% einer Mischung aus ionischen und nichtionischen Tensiden oder einer Mischung aus kationischen und anionischen Tensiden.

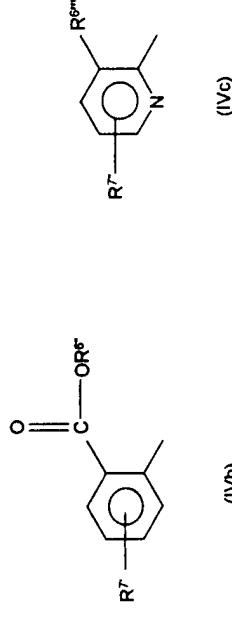
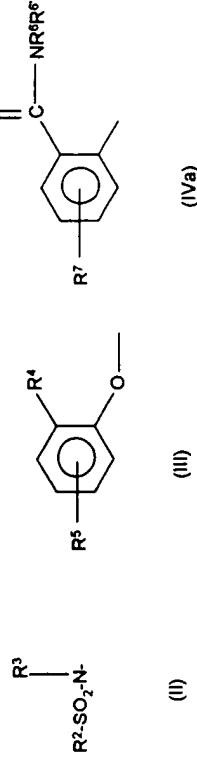
4) Verwendung der Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als herbizides oder pflanzenwachstumsregulierendes Mittel.

5) Verbindung der Formel (Ia)



worin R<sup>1</sup> ein substituierter aromatischer oder heterocyclischer Rest oder eine elektronenziehende Gruppe wie ein substituierter Sulfonamidrest ist, vorzugsweise

ein Rest der Formel II-IVc,



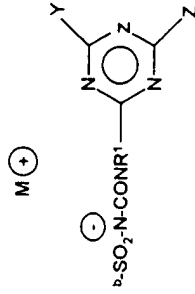
, worin

R<sup>1</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist,

10 R<sup>2</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

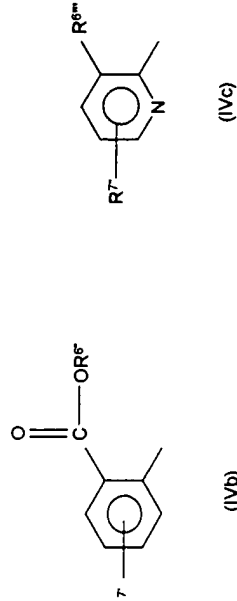
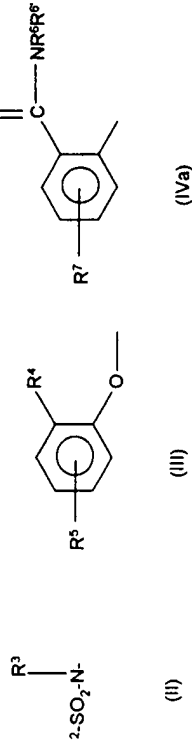
15 R<sup>3</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyl, substituierendes oder unsubstituierendes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

20 R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy, (C<sub>3</sub>-



orin

b eine Gruppierung der Formel II-IVc ist,



1 H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,

2 ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes oder

unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>3</sup> ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,

R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes

10 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy), (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyloxy), wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste bevorzugt aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder I oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein können, ist,

15

R<sup>5</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen wie F, Cl, Br oder J oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann oder (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkoxy, das durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen (F, Cl, Br, I) oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy substituiert sein kann, ist

20

R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschiedenen H oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (z.B. Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Pr) ist, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>6</sup> einen Ring bilden können, der unsubstituiert oder substituiert ist,

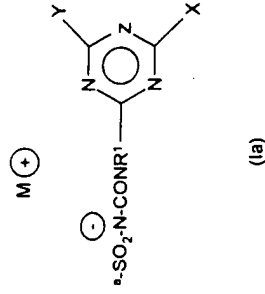
25

R<sup>7</sup> H, Halogen wie F, Cl, Br oder J, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino, N-Acylamino, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Haloalkyl, Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-N-Acylamino), (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyl-(N-Acylamino),

30

# Patentansprüche:

- ) Formulierungen, enthaltend
- ) mindestens ein Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines ulfonylharnstoffs, wobei das Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumkation des alzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden t, und
- ) übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- ) Formulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens ein quartäres hosphoniumsalz oder mindestens ein tertiäres Sulfoniumsalz eines ulfonylharnstoffs.
- ) Formulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres, vorzugsweise quartäres Ammoniumsalz eines ulfonylharnstoffs.
- ) Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein ulfonylharnstoffsalz der Formel (Ia)

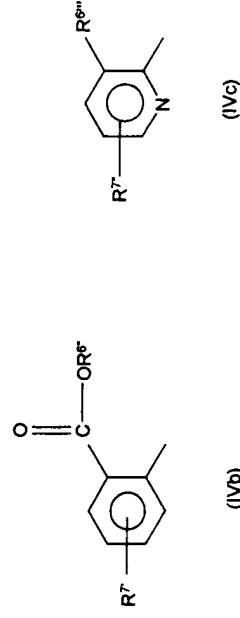
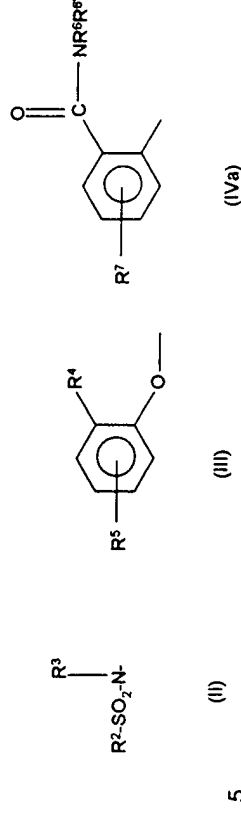


orin R<sup>1</sup> ein substituierter aromatischer oder heterocyclischer Rest oder eine lektronenziehende Gruppe wie ein substituierter Sulfonamidrest ist, vorzugsweise

it



R<sup>a</sup> ein Rest der Formel II-IVc,



, worin

- 10 R<sup>1</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist,
- 15 R<sup>2</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,
- 20 R<sup>3</sup> ein substituierter oder unsubstituierter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl), substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl ist,
- R<sup>4</sup> Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter

"Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder "Chimeras in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Co-suppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-

3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

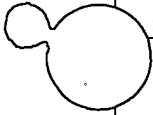
Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

5 So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

10 Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent sind.

20 Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

30 Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen wie auch der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) als Herbizide oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.



Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
134	H	NEtCHO	H	HNMMe(C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
135	H	NEtCHO	H	HNMMe(C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
136	H	NEtCHO	H	HNMMe(C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
137	H	NEtCHO	H	HNMMe(C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
138	H	NEtCHO	H	$n(C_8H_{18})-NH_2[(CH_2CH_2O)_mH]^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
139	H	NEtCHO	H	$n(C_{10}H_{22})-NH_2[(CH_2CH_2O)_mH]^{\oplus}$	OMe	OMe	CH
140	H	NEtCHO	H	$n(C_8H_{18})-NH \begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_mH \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_nH \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
141	H	NEtCHO	H	$n(C_{10}H_{22})-NH \begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_mH \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_nH \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
142	H	NEtCHO	H	$(C_8H_{18})COHNCH_2CH_2NH \begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_mH \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_nH \end{matrix}$	OMe	OMe	CH
143	H	NEtCHO	H	$(C_8H_{18})CO-HNCH_2CH_2N \begin{matrix} \diagup (CH_2CH_2O)_mH \\ \diagdown (CH_2CH_2O)_nH \end{matrix}$	OMe	OMe	CH

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (1a) und (1b) wie auch die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Herbizide gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen eingesetzt werden. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfasst. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Voraufbau- oder Nachaufbauverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige



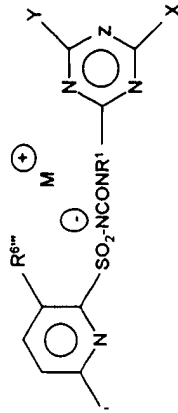
- Vertreter mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.
- Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.
- Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.
- Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft.
- Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.
- Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufbauverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.
- Ogbleich die erfindungsgemäßen Verbindungen und Formulierungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	NEtCHO	H	ammonium	OMe	OMe	CH
2	H	NEtCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
3	H	NEtCHO	H	Distearyldimethylammonium	OMe	OMe	CH
4	H	NEtCHO	H	Distearyldimethylammonium	OMe	OMe	CH
5	H	NEtCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H	OMe	OMe	CH
6	H	NEtCHO	H	(n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
7	H	NEtCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe	OMe	OMe	CH
8	H	NEtCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
9	H	NEtCHO	H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
10	H	NEtCHO	H	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
11	H	NEtCHO	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
12	H	NEtCHO	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
13	H	NEtCHO	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
14	H	NEtCHO	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
15	H	NEtCHO	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
16	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
17	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
18	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	N <sup>i</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
81	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
82	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
83	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
84	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Distearyldimethylammonium	OMe	OMe	CH
85	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Distearyldimethylammonium	OMe	OMe	CH
86	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H	OMe	OMe	CH
87	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	(n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
88	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe	OMe	OMe	CH
89	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> — (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COOCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
90	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
91	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
92	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
93	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
94	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
95	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
96	H	N <sup>i</sup> PrCHO	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
97	H	NEtCHO	H	H <sub>3</sub> NMe <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH



Verbindungen der nachfolgenden Formel (E) sind in Tabelle 5 aufgeführt:



(E)

Tabelle 5

2.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
	H	Me	Cl	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	NEL <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	N <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> H	OMe	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
11	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	(n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
12	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -OMe	OMe	OMe	CH
13	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
14	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
15	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
16	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
17	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
18	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
19	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
20	H	NMeSO <sub>2</sub> Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
21	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
22	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	NEL <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
23	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	N <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
24	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
25	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
26	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
27	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
28	H	NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	H	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

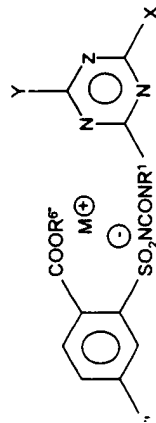
Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	Y	Z
16	Me	Me	H	(nC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	N
17	Me	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-OMe} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	N
18	Me	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{17}\text{H}_{35}\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-O-COOCH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-O-COOCH}_3 \end{matrix}$	OMe	N
19	Me	Me	H	Laurylpyridinium	OMe	N
20	Me	Me	H	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	N
21	Me	Me	H	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	N
22	Me	Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
23	Me	Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
24	Me	Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
25	Me	Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	N
26	H	Me	H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
27	H	Me	H	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
28	H	Me	H	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	N
29	H	Me	H	Cetyltrimethyl-ammonium	OMe	N
30	H	Me	H	Stearyltrimethyl-ammonium	OMe	N
31	H	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{20}\text{H}_{42}\text{N}^{\oplus}\text{Me}_3$	OMe	N
32	H	Me	H	Distearyltrimethyl-ammonium	OMe	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>e</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
133	H	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-H} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H} \end{matrix}$	OMe	Me	N
134	H	Me	H	(nC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	Me	N
135	H	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-OMe} \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-OMe} \end{matrix}$	OMe	Me	N
136	H	Me	H	$\text{}^{\text{C}}_{17}\text{H}_{35}\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-O-COOCH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-O-COOCH}_3 \end{matrix}$	OMe	Me	N
137	H	Me	H	Laurylpyridinium	OMe	Me	N
138	H	Me	H	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	Me	N
139	H	Me	H	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	Me	N
140	H	Me	H	SMe <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
141	H	Me	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
142	H	Me	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
143	H	Me	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
144	H	Me	F	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
145	H	Me	F	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
146	H	Me	F	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	Me	N
147	H	Me	F	Cetyltrimethyl-ammonium	OMe	Me	N
148	H	Me	F	Stearyltrimethyl-ammonium	OMe	Me	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	Y	Z
4	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-COO <sup>⊕</sup> Me	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	CH
5	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
6	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
7	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
8	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Cetyltrimethyl-ammonium	OMe	CH
9	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Stearyltrimethyl-ammonium	OMe	CH
10	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	CH
11	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Distearyltrimethyl-ammonium	OMe	CH
12	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	(nC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	CH
13	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -OMe	OMe	CH
14	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	OMe	CH
15	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Laurylpyridinium	OMe	CH
16	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Lauryldimethylbenzyl-ammonium	OMe	CH
17	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	Lauryltrimethyl-ammonium	OMe	CH

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
68	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
69	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	SPH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
70	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	PPH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
71	H	Me	CH <sub>2</sub> NH-SO <sub>2</sub> Me	PPH <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
72	H	Me	CH <sub>2</sub> H	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
73	H	Me	CH <sub>2</sub> H	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
74	H	Me	CH <sub>2</sub> H	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
75	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Cetyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
76	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
77	H	Me	CH <sub>2</sub> H	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
78	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Distearyltrimethyl-ammonium	OMe	OMe	CH
79	H	Me	CH <sub>2</sub> H	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -H	OMe	OMe	CH
80	H	Me	CH <sub>2</sub> H	(nC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
81	H	Me	CH <sub>2</sub> H	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -OMe	OMe	OMe	CH
82	H	Me	CH <sub>2</sub> H	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -O-COCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
83	H	Me	CH <sub>2</sub> H	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH

Verbindungen der nachfolgenden Formel (D) sind in Tabelle 4 aufgeführt:



(D)

Tabelle 4

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
10	H	Me	I	N <sup>⊕</sup> Me <sub>4</sub>	Me	OMe	N
11	H	Me	I	N <sup>⊕</sup> Et <sup>4</sup>	Me	OMe	N
12	H	Me	I	N <sup>⊕</sup> Bu <sub>4</sub>	Me	OMe	N
13	H	Me	I	Cetyltrimethylammonium-ion	Me	OMe	N
14	H	Me	I	Stearyltrimethylammonium-ion	Me	OMe	N
15	H	Me	I	nC <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	Me	OMe	N
16	H	Me	I	Distearyltrimethylammonium-ion	Me	OMe	N
17	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
18	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
19	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
20	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
21	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
22	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
23	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
24	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N
25	H	Me	I	(C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	OMe	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
10	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -OMe			
11	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
12	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
13	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
14	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
15	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
16	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
17	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
18	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
19	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
20	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
21	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
22	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
23	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
24	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N
25	H	Me	I	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -COCH <sub>3</sub>	Me	OMe	N

Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>⊕</sup>	Y	Z
2.	H	OEt	H	Laurylpyridinium	OMe	CH
3.	H	OEt	H	Lauryldimethylbenzylammonium-ion	OMe	CH
4.	H	OEt	H	Lauryltrimethylammonium	OMe	CH
5.	H	OEt	H	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
6.	H	OEt	H	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
7.	H	OEt	H	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	CH
8.	H	OEt	H	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	CH

m+n+o zw. 5 und 100

Verbindungen der nachfolgenden Formel (C) sind in Tabelle 3 aufgeführt:

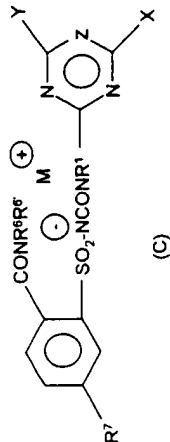
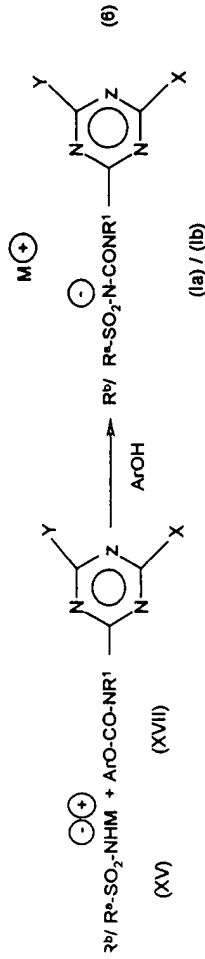


Tabelle 3

Bsp.	R <sup>1</sup>	NR <sup>6</sup> R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
1	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
2	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
3	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
4	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Stearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

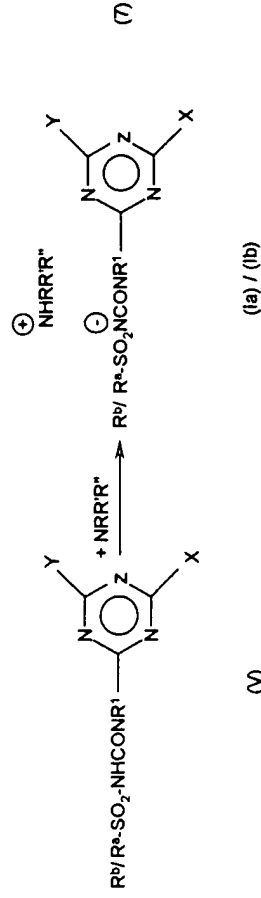
Bsp.	R <sup>1</sup>	NR <sup>6</sup> R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	M <sup>⊕</sup>	X	Y	Z
5	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	<sup>n</sup> C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
6	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Distearyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
7	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sup>⊕</sup> —(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> —H	OMe	OMe	CH
8	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	(nC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊕</sup> Me <sub>2</sub>	OMe	OMe	CH
9	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> —(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —OMe (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> —OMe	OMe	OMe	CH
10	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	<sup>n</sup> C <sub>18</sub> N <sup>⊕</sup> —(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> —O-CO-CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —O-CO-CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>o</sub> —O-CO-CH <sub>3</sub>	OMe	OMe	CH
11	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Laurylpyridinium	OMe	OMe	CH
12	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Lauryldimethylbenzylammonium	OMe	OMe	CH
13	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	Lauryltrimethylammonium	OMe	OMe	CH
14	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	SM <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
15	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	SPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
16	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	PPh <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
17	H	NMe <sub>2</sub>	NHCOOMe	PPh <sub>3</sub> Me <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
18	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	NMe <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
19	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	NEt <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
20	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	N <sup>+</sup> Bu <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	OMe	OMe	CH
21	H	NMe <sub>2</sub>	NHCHO	Cetyltrimethylammonium	OMe	OMe	CH

3) Umsetzung eines Sulfonamidsalzes z.B. der Formel XV in ein Carbamat z.B. der Formel XVII (Gl. 6).



Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel (oder Lösungsmittelgemisch) - wie Tetrahydrofuran - bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen -10°C und 70°C, indem man das Carbat z.B. der Formel XVII äquimolar mit dem Sulfonamidsalz z.B. der Formel XV umsetzt. Dabei kann das Sulfonamidsalz z.B. der Formel XV direkt eingesetzt oder in-situ gebildet werden - z.B. durch Reaktion des entsprechenden Sulfonamides mit einer geeigneten Base M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, wie einem Hydroxy- oder Alkoxyanion. Carbamate z.B. der Formel XVII sind in der Literatur gut bekannt. Ar in Formel XVII bedeutet einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest, wie Phenyl, 2,4-Dichlorphenyl.

7) Umsetzung eines Sulfonylharnstoffes z.B. der Formel V mit einem primären, sekundären oder tertiären Amin NRR'R'' (Gl.7), worin R ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und R' und R'' gleich oder voneinander verschieden sind und Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl sind.



Diese Umsetzung erfolgt zwischen Temperaturen von -20°C bis +100°C, bevorzugt zwischen -10°C und 50°C, in inerten Lösungsmitteln, wie z.B. THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder MeOH oder Gemischen aus Lösungsmitteln, statt.

5 Die in den Herstellverfahren 1) bis 7) verwendeten Definitionen haben - soweit nicht anderweitig bezeichnet - die gleiche Bedeutung wie oben für die Formeln Ia und Ib angegeben.

Inerte Lösungsmittel bedeutet, daß sich die benutzten Lösungsmittel bzw.

10 Lösungsmittelgemische unter den angegebenen Reaktionsbedingungen chemisch inert verhalten.

Nach den Herstellverfahren 1) bis 7) können die Sulfonylharnstoffsalze einfach hergestellt und isoliert werden. Alternativ dazu kann die Herstellung der

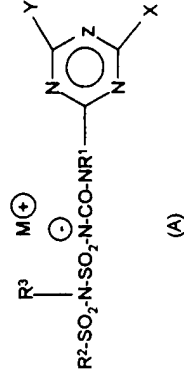
15 Sulfonylharnstoffsalze nach den Verfahren 1), 2), 3), 4) und 7) auch während des Formulierungsprozesses erfolgen.

Die Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) und (Ib) sind ebenfalls neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

20

Gemäß den vorstehend genannten Herstellungsverfahren lassen sich z.B. die in den nachfolgenden Tabellen genannten Verbindungen herstellen. Dabei sind und o ganze Zahlen < 100

25 Verbindungen der nachfolgenden Formel (A) sind in Tabelle 1 aufgeführt:



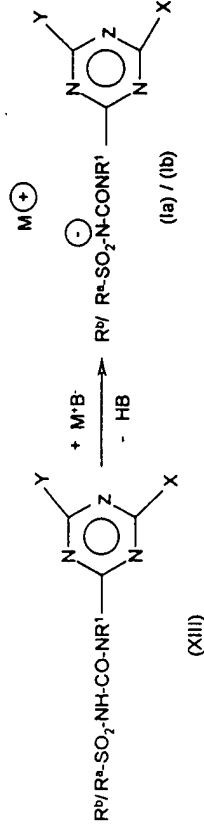
O sowie 15,0 bis 20,0 Gew.-% eines Fettalkoholpolyglycolen, unter Rühren zu einer Lösung.

pional kann noch ein Wasserfänger, ein Säurefänger, ein Entschäumer oder ein Kristallisationshemmer eingesetzt werden.

ie in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Sulfonylharnstoffsalze, B. der Formeln (Ia) und (Ib) lassen sich aus bekannten Sulfonylharnstoff oder ulfonylharnstoffmetallsalzen, insbesondere Alkalimetallsalzen (siehe z.B. EP-A-138, EP-A-7687) oder auch ausgehend von Sulfonamidsalzen z.B. auf folgende eisen herstellen:

Deprotonierung von neutralen Sulfonylharnstoffen z.B. der Formel (XIII) mit einer geeigneten Base der Formel  $M^+B^-$  (Gl. 1), wobei  $B^-$  zum Beispiel Hydroxy- oder Alkoxyanionen, wie Methoxy, Ethoxy, "Propoxy, "Propoxy, "Butoxy oder "Butoxy darstellen oder Anionen von Formulierungshilfsstoffen, die

mindestens eine OH-Gruppe tragen, wie  $C_6H_{17}(OCH_2CH_2)O^-$ , und  $M^+$  ein Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumion ist.

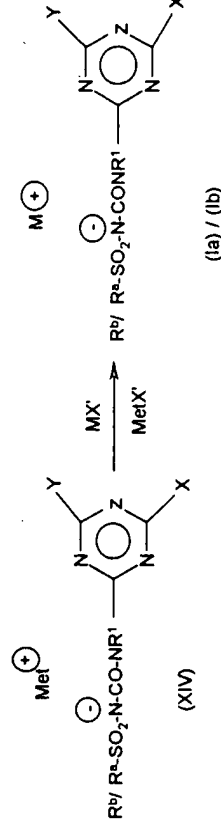


Hierzu wird der Sulfonylharnstoff z.B. der Formel (XIII) in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert und mit einem Äquivalent an  $M^+B^-$  bei Temperaturen zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  umgesetzt.

) Umsalzung von Metallsalzen von Sulfonylharnstoffen z.B. der Formel (XIV) mit geeigneten Reagentien der Formel  $M^+X^-$  (Gl. 2), wobei  $X^-$  beispielsweise ein

Halogenanion wie  $F^-$ ,  $Cl^-$  oder  $Br^-$  bedeutet oder ein Phosphat-, Phosphonium-, Sulfat-, Sulfonium- oder Carboxylatanion sein kann, wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z.B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z.B. organische Phosphatanionen,

5 Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate), und  $Met^+$  ein Metallkation, bevorzugt ein Alkalimetallion wie  $Na^+$  oder  $K^+$  ist.



10 Hierzu werden die literaturbekannten bzw. auf literaturbekannte Weise dargestellten Metallsalz, z.B. Alkalisalze (z.B.  $Met^+ = Na^+, K^+$ ) der entsprechenden Sulfonylharnstoffe in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit einem Äquivalent des Reagens  $M^+X^-$  umgesetzt. Nach beendeter Reaktion kann durch Filtration das als Nebenprodukt anfallende Salz, z.B. Alkalisalz (wie NaCl) abgetrennt werden.

3) In-situ Deprotonierung und Umsalzung (Gl. 3), ausgehend von neutralen Sulfonylharnstoffen z.B. der Formel (XIII) mit geeigneten Reagentien a) der Formel  $M^+X^-$ , wobei  $X^-$  beispielsweise ein Halogenanion wie  $F^-$ ,  $Cl^-$  oder  $Br^-$  bedeutet oder ein Phosphat-, Phosphonium-, Sulfat-, Sulfonium- oder Carboxylatanion sein kann wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z.B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z.B. organische Phosphatanion, Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate) und b) der Formel  $MetB$ , worin  $Met$  ein Metallkation, insbesondere ein Alkalimetallkation wie  $Na^+$  oder  $K^+$  ist und B eine geeignete Base z.B., ein Hydroxy- oder Alkoxyanion wie Methoxy, Ethoxy, "Propoxy, "Propoxy oder

irtamone; fluthiacet-methyl; fomesafen; fosamine; furyloxyfensulfonate;  
 rphosate; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methyl ester, NC-319);  
 loxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester;  
 xazinone; imazamethabenz-methyl; imazamox; imazapyr; imazaquin und Salze  
 e das Ammoniumsalz; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; indanofan  
 IK-243); ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben;  
 xaxflutole; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB;  
 xocoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron;  
 xtham; methazole; methoxyphenone; methylidymron; metobenzuron;  
 xitobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin;  
 xisulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate;  
 onlinuron; monuron; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-  
 methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-  
 enyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h.  
 (2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzoyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron;  
 yraclophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin;  
 adiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxasulfuron; oxazidomefone (MY-100);  
 yfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; pentoxazone (KPP-314); perfludone;  
 ienisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl;  
 etilachlor; primisulfuron-methyl; procyzazine; proclamine; profluralin;  
 oglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und  
 ssen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin;  
 osulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyroflufen-ethyl; pyrazolinat;  
 raron; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyribenzoxim  
 GC-40836); pyributicarb; pyridate; pyriminobac-methyl; pyriothiobac (KIH-2031);  
 roxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quindorac; quinmerac; quinoxop  
 id dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B.  
 izalofop-ethyl; quizalofop-P-terfuryl und -ethyl; renniduron; rimsulfuron (DPX-E  
 i36); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-  
 4-indazol; secbumeton; sethoxymid; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h.  
 [[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und  
 ethylester; sulcotriene; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron;

sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); sulfosulfuron; TCA; tebutam (GCP-  
 5544); tebuthiuron; terbaci; terbucarb; terbutachlor; terbumeton; terbuthylazine;  
 terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-  
 triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafurion; thiazopyr (Mon-13200);  
 triazol-1-carboxamid; thienylchlor (NSK-850); thiazafurion; thiazopyr (Mon-13200);  
 5 thidiazimin (SN-24085); thifensulfuron-methyl; thibencarb; tiocarbazil; trialkoxydim;  
 tri-allate; triasulfuron; triaziflam; triazofenamide; tribenuron-methyl; tridopyr;  
 tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methyl ester, DPX-  
 66037); trimeturon; tsitodef; vemolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-  
 (trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; JTC-101; UBH-509; D-489; LS 82-556; KP  
 10 NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482;  
 PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.  
 15 Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen  
 gegebenentfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren  
 Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser.  
 Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%,  
 insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff, vorzugsweise ein Sulfonharnstoffsalz  
 der Formel (Ia) oder (Ib). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B.  
 20 etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen  
 Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die  
 Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen;  
 Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise  
 meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05  
 25 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren  
 Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame  
 Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw.  
 verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt  
 an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10  
 30 und 80 Gew.-%.



Vatkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Edgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Vinnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen estizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, ungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren erstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder ichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, olyoxyethylierte Fettalkohole, polyoxyethylierte Fettamine,

Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ginsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, libutylinaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylethylaurinsäures Natrium nthalen. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe eispielweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und uftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den formulierungshilfsmitteln vermischt.

Dispergierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden onischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren

können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Alkylarylpolyglykolether, die von para-Alkyl Phenol Ethoxylaten verschieden sind, Fettsäurepolyglykolester, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten f. Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmöhlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

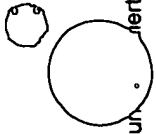
Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmöhlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäbrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

30

Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit





13

unsubstituiertes oder substituiertes NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-Acyl, un-  
substituiertes NH-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-  
cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes N-(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl-Aryl,  
unsubstituiertes oder substituiertes N-(C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylalkyl-Acyl, vorzugsweise  
N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CHO, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-CO-R, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>2</sub>R,  
IH-CHO, NH-CO-R, NH-SO<sub>2</sub>R, wobei die Reste R (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-(Halo)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-  
halo-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder  
Iono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylamino,

17 H, F, Cl, Me, Et, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OEt, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, vorzugsweise H ist,

18  $[NR^{14}R^{15}R^{16}R^{17}]^+$ ,  $[SR^{18}R^{19}R^{20}]^+$ ,  $PR^{21}R^{22}R^{23}R^{24}]^+$ , oder ein quaterniertes  
Iridiniumion  $[Py-R^{25}]^+$  ist, wobei

$\{R^{14}$  bis  $R^{16}$  gleich oder verschieden H oder substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-  
C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-(Hetero)-aryl,  
substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder  
unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder  
unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-  
Oligo-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind  
und

$R^{17}$  bis  $R^{25}$  gleich oder voneinander verschieden substituiertes oder unsubstituiertes  
C<sub>1</sub>-(C<sub>30</sub>)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl-(Hetero)-aryl,  
substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder  
unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-(Oligo)-Alkenyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder  
unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)-(Oligo)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-  
Oligo-Alkyl-(Hetero)-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)-Aryl sind  
und wobei zwei Reste  $R^{14}/R^{15}$ ,  $R^{16}/R^{17}$ ,  $R^{18}/R^{19}$ ,  $R^{21}/R^{22}$  und  $R^{23}/R^{24}$  zusammen  
einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können,

X Me, Et, iPr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F,  
Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl



14

Y Me, Et, iPr, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, OMe, OEt, O<sup>i</sup>Pr, OCHCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, F,  
Cl, Br, SMe, SEt, NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHEt, vorzugsweise OMe, OEt, Me, Cl

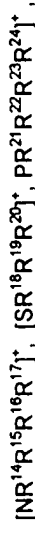
und

5

Z CH und N

bedeuten.

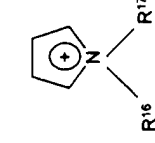
10 Geeignete Kationen M<sup>+</sup> sind cyclische Kationen wie  $[Py-R^{25}]^+$  oder der Formel



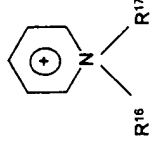
worin zwei Reste  $R^{14}/R^{15}$ ,  $R^{16}/R^{17}$ ,  $R^{18}/R^{19}$ ,  $R^{21}/R^{22}$  oder  $R^{23}/R^{24}$  zusammen einen  
unsubstituierten oder substituierten Ring bilden.

15

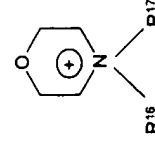
Beispielsweise können  $R^{14}/R^{15}$  zusammen mit dem ladungstragenden Stickstoffatom  
einen heterocyclischen Ring bilden, wie z. B. in den Formeln V-VII dargestellt,



20 (V)



(VI)



(VII)

oder

25  $R^{14}/R^{15}$  und  $R^{16}/R^{17}$  bilden zusammen mit dem ladungstragenden Stickstoffatom ein  
bicyklisches System, wie z. B. in den Formeln VIII und IX dargestellt,

Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Alkyl, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl und 1-Methylbut-2-en-1-yl; Alkyl bedeutet z. B. Propargyl, But-1-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methylbut-3-in-1-yl.

In dieser Anmeldung verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, <sup>n</sup>Pr = n-Propyl, <sup>i</sup>Pr = iso-Propyl, <sup>c</sup>Pr = Cyclopropyl, <sup>n</sup>Bu = n-Butyl, <sup>i</sup>Bu = iso-Butyl, <sup>s</sup>Bu = sekundäres Butyl, <sup>t</sup>Bu = tertiäres Butyl, <sup>c</sup>Bu = Cyclobutyl, Ph = Phenyl.

Unter dem Begriff Ammoniumionen sind auch "quartierierte Stickstoffsysteme mit einem sp<sup>2</sup>-hybridisiertem N-Atom wie Pyridiniumionen eingeschlossen.

Halogene bedeuten beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCHCl, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; Haloalkoxy ist z. B. OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Alkyl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System,

beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl.

Heteroaryl oder ein heteroaromatischer Rest bedeutet ein mono-, bi- oder

polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens ein Ring ein oder mehrere

Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder aliphatische Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc. Heteroaryl schließt auch einen heteroaromatischen Ring ein, der vorzugsweise 5- oder 6-gliedrig ist und 1, 2 oder 3 Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe N, O und S enthält. Im substituierten Fall kann der heteroaromatische Ring auch benzokondensiert sein.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er 5- oder 6-gliedrig und enthält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der Rest kann z. B. ein wie oben definierter heteroaromatischer Rest oder Ring sein oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl.

Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiteren genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z. B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heteroaryl, ein substituiertes bicyclischer Rest oder Ring oder ein substituiertes bicyclischer 1-gegebenerfalls mit aromatischen Anteilen, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxy, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten Kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste,

$R^7$  H, Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -haloalkyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy oder  $(C_1-C_6)$ -Haloalkoxy ist,

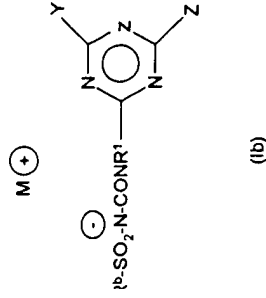
$R^8$  ein quartäres Phosphoniumion oder ein tertiäres Sulfoniumion ist,

$R^9$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -alkylamino ist,

$R^{10}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Mercapto-alkyl oder  $(C_1-C_3)$ -Mono- oder  $(C_1-C_3)$ -alkylamino ist, und

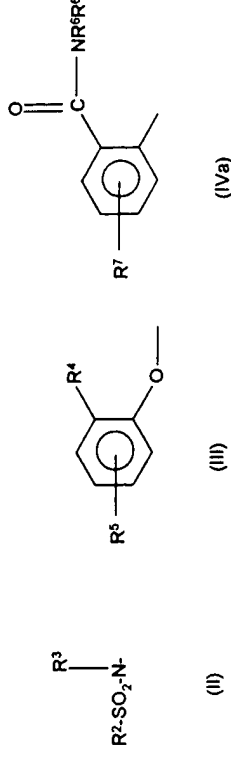
$R^{11}$  C-Halogen wie CF, CCl, CBr oder CJ, CH oder N ist.

$R^{12}$  bevorzugt sind ebenfalls Formulierungen, enthaltend ein Sulfonylharnstoffsalz der Formel (Ib),



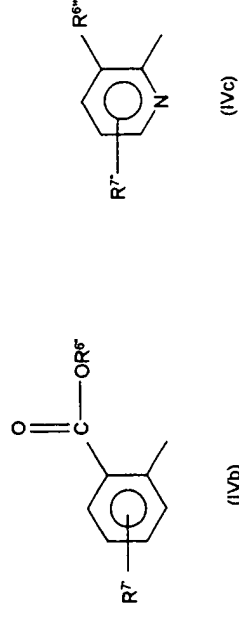
vorin

$R^{13}$  eine Gruppierung der Formel II-IVc ist,



(III)

(IVa)



5

$R^1$  H oder ein  $C_1$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,

$R^2$  ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_2-C_6)$ -Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl ist,

$R^3$  ein substituierter oder unsubstituierter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_2-C_6)$ -Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl ist,

$R^4$  Halogen wie F, Cl, Br, J oder ein substituierter oder unsubstituierter

$R^5$   $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest wie  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkynyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Alkenyloxy,  $(C_3-C_6)$ -Alkynyloxy, wobei die letztgenannten 6 Reste durch einen oder mehrere Reste



Schreibung

# Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Formulierung von Herbiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere von Herbiziden zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, z.B. von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Es ist bekannt, daß Sulfonylharnstoffe herbizide und Pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen. Für den Einsatz im agrochemischen Bereich werden die Sulfonylharnstoffe üblicherweise formuliert. Dabei ist die chemische Stabilität und die Wirkstoffkonzentration in der Formulierung von Bedeutung für deren Wirksamkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte Formulierungen auf Basis von bestimmten Sulfonylharnstoffsalzen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

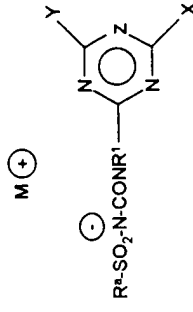
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formulierungen, enthaltend mindestens ein Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs, wobei das Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumkation des Salzes mindestens einen Substituenten aufweist, der von Wasserstoff verschieden ist, und

übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante betrifft die vorliegende Erfindung Formulierungen, insbesondere emulgierbare Konzentrate (EC), enthaltend mindestens ein quartäres Phosphoniumsalz oder mindestens ein tertiäres Sulfoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante betrifft die vorliegende Erfindung Formulierungen, insbesondere emulgierbare Konzentrate (EC), enthaltend mindestens ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres, vorzugsweise quartäres Ammoniumsalz eines Sulfonylharnstoffs.

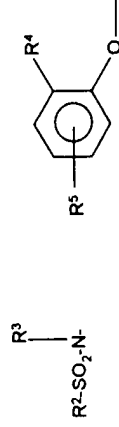
Bevorzugt sind Formulierungen, enthaltend ein Sulfonylharnstoffsalz der Formel (Ia),



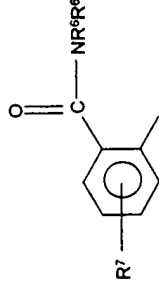
(Ia)

worin R<sup>a</sup> ein substituierter aromatischer oder heterocyclischer Rest oder eine elektronenziehende Gruppe wie ein substituierter Sulfonamidrest ist, vorzugsweise

15 R<sup>a</sup> ein Rest der Formel II-IVc,



(II)



(IVa)